

スチレンのテロメリ化反応

浅田 幸作, 岡本 弘, 稲垣 慎二*

Telomerization of Styrene

Kousaku ASADA, Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI

The telomerization of styrene was carried out with various telogens, and under suitable conditions low-molecular weight telomers were formed.

Among the several alkyl halides that were used as telogen of the free radical initiated reactions, especially such halides as iodoform, methylene iodide, and bromoform gave the telomers contained a few styrene units.

Oligomers having some hydroxy groups were synthesized by the co-telomerization of styrene and β -hydroxyethyl-methacrylate in the isopropanol solution.

The monomeric telomer was obtained by the ionic telomerization of styrene and acetic acid systems. The effect of reaction time, kind and concentration of the catalyst, and ratio of reagents were investigated.

1. 緒 言

高分子合成および有機合成化学上の中間物質を合成する反応として近年注目されている、テロメリ化反応についてはこれまでに多くの研究が報告¹⁾され、中にはすでに工業化に成功しているものもある。著者らもメタクリル酸メチルと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応について報告²⁾³⁾⁴⁾してきたが一量体、二量体といった低分子量テロマーの分離はできなかった。

ここで取り上げたスチレンについては、Mayo⁵⁾が、また土田⁶⁾らが四塩化炭素、Robb⁷⁾らがブロムトリクロルメタン中でそれぞれラジカル反応を行っている。本研究はスチレンをタクソゲンにしテロゲンを種々変化させて、反応速度、生成テロマーの分子量、および構造の比較検討を行うことを目的として、ラジカル、共ラジカル、イオンテロメリ化反応を実施した。ラジカルテロメリ化反応の場合のテロゲンには、四塩化炭素、クロロホルム、ブromoホルムなどのハロゲン化メタン、共テロメリ化反応ではイソプロパノール、イオンテロメリ化反応では酢酸を用いた。

2. 実 験

2. 1. 使用試薬

スチレン、 β -ヒドロキシエチルメタクリレートは常法通り禁止剤を除去してチツ素気流中で二度減圧蒸留

した。四塩化炭素、クロロホルム、二塩化メチレン、ブromoホルム、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、ヨウ化メチルは市販特級品を蒸留して用いた。ヨードホルムはヨウ素、炭酸カリウム、エタノールより合成した。イソプロパノールは脱水乾燥、酢酸は凍結し、脱水した後、それぞれ蒸留した。ラジカル開始剤、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルは95%エタノールから再結晶、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイドはアルミナ吸着法により精製した。イオン開始剤、硫酸は市販特級品($d=1.84$)、カチオン交換樹脂(三ビジダイヤイオン)はそのまま用いた。パラトルエンスルホン酸は再結晶、四塩化チタン(*b.p.* 136~137°C)、三フッ化ホウ素-エーテル錯体(*b.p.* 42°C/10mmHg)は蒸留して用いた。

2. 2. スチレンとハロゲン化メタンのラジカルテロメリ化反応

ラジカルテロメリ化反応は前報³⁾と同様に真空封管中70°Cで実施し、テロマーの分離には未反応物留去、あるいはメタノール中への沈殿法を用いた。

2. 3. イソプロパノール中でのスチレンの共テロメリ化反応

第二のタクソゲンとして β -ヒドロキシエチルメタクリレート、開始剤にジ-*tert*-ブチルパーオキサイドを使用し、タクソゲンの5倍モル量のイソプロパノールを添加し、同様に真空封管中105°Cで反応を行った。反応終了後10倍量の蒸留水中に沈殿させた。

2. 4. スチレンと酢酸のイオンテロメリ化反応

反応の一例として, 温度計, 滴下ロート, 逆流冷却器を付けた 300ml の三ツロフラスコに酢酸 28.8g, 硫酸 2g を入れ, はげしくかきまぜながら, 10g のスチレンを約15分間で滴下した. その後 30°C で6時間かきまぜて反応させた. 反応終了後, 氷冷した多量の10%NaOH水溶液中に反応混合物を注入して反応を停止させ, 水層と有機層とに分離し, 有機層にベンゼンを加えて抽出し, 次に数度水洗し, 塩化カルシウムで脱水した. ベンゼンおよび未反応スチレンを減圧下低温で留去すると反応生成物として 6.075g のテロマーが得られた. その他の触媒を使用した場合も同様の操作で行った.

2. 5. 分子量測定および分析

分子量測定には柳本微量ハロゲン分析装置 MX-3 型によりテロマーのハロゲン含有量を求めて算出する方法, エブリオメーター法, 氷点降下法を併用した.

融点測定はコブル自動熱分析装置, 赤外吸収スペクトルはパーキンエルマー 337 型, 核磁気共鳴スペクトルは日本電子 60MC をそれぞれ使用した.

3. 結果と考察

3. 1. スチレンとハロゲン化メタンのラジカルテロメリ化反応

テロゲンとして四塩化炭素 (以下, CCl_4), クロロホルム (CHCl_3), 塩化メチレン (CH_2Cl_2), プロモホルム (CHBr_3), 臭化メチレン (CH_2Br_2), ヨードホルム (CHI_3), ヨウ化メチレン (CH_2I_2), ヨウ化メチル (CH_3I), を用い, 開始剤, α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の濃度, 1.6×10^{-2} モル/l, 反応温度 70°C で実施したテロメリ化反応結果を表1に示した. 表中のハロゲンを含有するテロマーの平均重合度は次式より算出した.

表1. ラジカルテロメリ化反応結果

実験番号	テロゲン	$\frac{[\text{テロゲン}]}{[\text{スチレン}]}$	スチレン (g)	反応時間 (分)	収 量 (g)	重 合 率 (%)	ハロゲン (%)	平均重合度
K-8	CCl_4	5	2.6200	60	0.1605	6.0	2.71	48.8
9	"	5	"	120	0.2486	10.5	3.34	39.3
20	"	2	5.3400	60	0.4163	7.6	2.01	66.3
62	CHCl_3	5	2.7300	120	0.4427	16.0	—	108.4
64	"	2	5.6600	60	0.5797	10.2	—	167.6
54	CH_2Cl_2	5	3.6400	60	0.2809	7.7	—	114.7
57	"	2	6.4300	60	0.6256	9.7	—	177.9
16	CHBr_3	5	2.8300	60	0.9079	10.4	64.01	1.2
25	"	2	5.3500	60	1.0367	7.1	59.55	1.4
27	"	0.5	9.6800	60	1.6431	10.6	35.57	4.0
31	CH_2Br_2	5	1.9500	60	0.2825	14.5	—	—
34	"	2	4.4900	60	0.6307	14.0	—	—
41	CHI_3	0.026	10.0000	60	0.5300	3.5	33.65	7.1
50	"	0.144	4.5450	120	1.7548	13.5	62.54	2.0
28	CH_2I_2	5	2.5800	60	0.4193	10.2	35.61	4.3
29	"	5	"	120	0.7376	16.9	38.58	3.7
67	CH_3I	5	2.2700	60	0.2159	9.4	—	171.2
70	"	2	3.9200	60	0.3933	10.0	—	194.8

$$\overline{P}_n = \frac{C}{A(X)} - \frac{B}{A} \quad \overline{P}_n: \text{平均重合度}$$

A; スチレン分子量

B; テロゲン分子量

C; テロゲンのハロゲン部
原子量

(X); テロマーのハロゲン含有率

しかし, ハロゲンを含有しないテロマーについての平均重合度はトルエンを溶媒とするエブリオメーター法により求めた.

これらの結果から, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3I をテロゲンに使用した場合, テロマー中にハロゲンは全く含まれていなくて, テロメリ化反応の可能性は極めて少なく, 一般の溶液重合が起っているのだろう. CCl_4 から得られたテロマーは白色粉末, CHBr_3 , CHI_3 , CH_2I_2 からのテロマーは淡黄色高粘度の液体で重合度は 1~7 程度である. なお CHI_3 の場合はスチレンへの溶解度から他に比べてモル比がかなり小でしか反応を行なえなかった.

テロメリ化反応が起っている CCl_4 と CHBr_3 についてスチレンとのモル比を種々変化させて反応を実施し、平均重合度と $[\text{スチレン}]/[\text{テロージェン}]$ モル比の関係を図1と図2に示した。

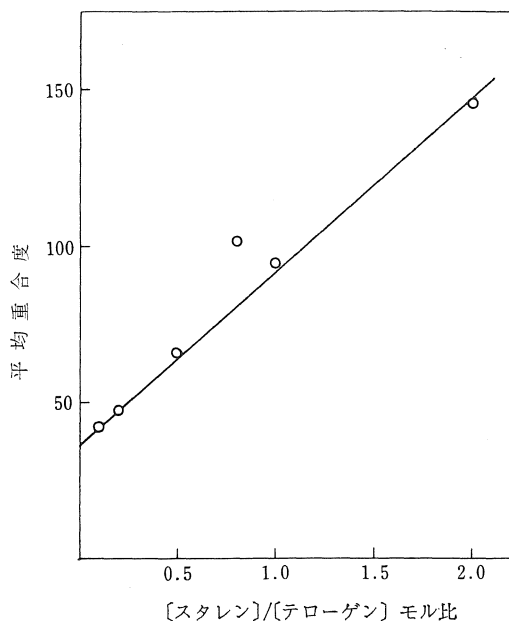


図1. スチレンと四塩化炭素のテロメリ化反応

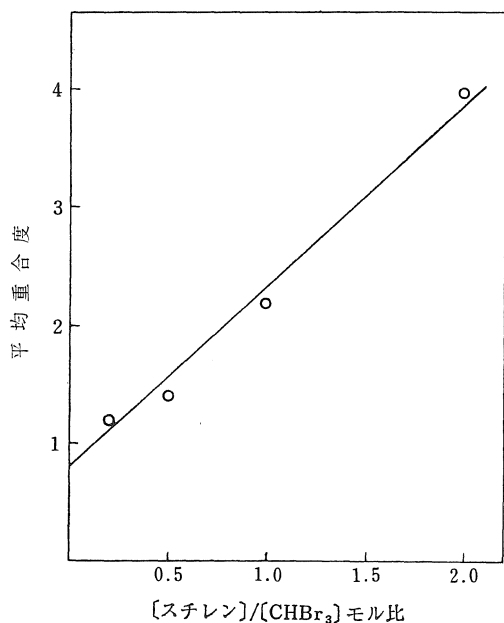


図2. スチレンヒプロモホルムのテロメリ化反応

これから、次式

$$\bar{P}_n = \frac{1}{C} \cdot \frac{[M]}{[S]} + 1$$

\bar{P}_n ; 平均重合度
 C ; 連鎖移動定数

$[M]/[S]$; テロージェンとタクソージェンのモル比

に従って連鎖移動定数を求めると、 CCl_4 では 0.0196, CHBr_3 では 0.426 が得られた、以前に CCl_4 溶液中でのスチレンの重合で土田ら⁶⁾ は 0.011, Mayo らは 0.018⁵⁾, Kapur⁶⁾ は 0.011 という値を報告しており、本実験値と良く一致している。さて、Robb ら⁷⁾ は $[M]/[S]$ と \bar{P}_n とは直線関係を示すが、直線の y 軸との切片は必ずしも 1 とはならないのでこれを K とおいている。彼らのスチレンとブロムトリクロメタンの光テロメリ化反応で、 K 値はテロマー組成により異なるが 1.5~2.75 の値を報告している。本実験の CHBr_3 を用いた場合、 $K=0.8$ となり、より 1 に近い値を得ている。

ここでテロメリ化反応の起り易さはテロージェンのラジカル反応性を考えなければならない。第一に炭素—ハロゲン結合の結合エネルギー⁹⁾ が C—Cl は 79 Kcal/モル, C—Br は 66 Kcal/モル, C—I は 57 Kcal/モルであるので反応性はヨウ化物, 臭化物, 塩化物の順になると考えられる。また、第二にテロージェンのハロゲン含有量も問題となり多いほど反応性に富むだろう。そこで反応速度は通常の重合反応も含むものもあり、比較検討することが困難であるので、生成テロマーの重合度で論ずることにしよう。 CHI_3 の場合、そのスチレンへの溶解度からモル比が他のものに比べてかなり小であるにもかかわらず、平均重合度は 7.1, 2.0 と低値を示している。したがって最も反応性に富むと考えられる。そこで反応性の順位は $\text{CCl}_4 > \text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$; $\text{CHBr}_3 > \text{CH}_2\text{Br}_2$; $\text{CHI}_3 > \text{CH}_2\text{I}_2 > \text{CH}_3\text{I}$ であるので前述の第二の条件を満足する。また、 $\text{CHI}_3 > \text{CHBr}_3 > \text{CHCl}_3$; $\text{CH}_2\text{I}_2 > \text{CH}_2\text{Br}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ であるので第一の条件を満足した。

3. 2. イソプロパノール中におけるスチレンと β -ヒドロキシエチルメタクリレートとの共テロメリ化反応

反応温度 105°C , 反応時間 1 時間, タクソージェンとしてスチレンと β -ヒドロキシエチルメタクリレート (以下 HEMA と略記), 開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド (以下 DTBPO と略記) を用いて $[\text{スチレン}]/[\text{HEMA}]$ モル比を名種変化させて実施した共テロメリ化反応の結果をまとめて表2に示した。タクソージェンとイソプロパノールのモル比は 5 で一定, DTBPO の濃度は全量 30ml に対して 1ml とした。水酸基含有率はビールリー法¹¹⁾ によった。

得られたテロマーは全て白色粉末で、一般にアルコール類およびケトンには溶解するが、エーテル、ペンゼン、四塩化炭素には溶けない。全反応率はモル比が 5 までは順次減少するがモル比 5 以上では大した変化がなく停滞が見られる。すなわち、HEMA の方が反応性に富

表 2. スチレンと HEMA の共テロメリ化反応

実験番号	[スチレン] [HEMA] モル比	全重合率 (%)	HEMA の重合率 (%)	スチレン の重合率 (%)	テロマーの 水酸基含有 率 (%)	分 子 量	融 点 (°C)
Y-2	0	83.51	83.51	—	12.40	4906	139~206
4	0.2	74.60	68.23	100	10.29	4287	133~195
6	0.25	72.81	68.40	94.51	10.22	3743	128~190
8	0.33	66.62	64.61	73.99	9.99	3441	123~183
10	0.5	67.93	70.29	62.13	9.63	3154	117~176
12	1.0	86.40	76.01	87.86	6.75	3056	79~155
14	2.0	50.12	64.25	41.42	6.39	2451	77~138
16	3.0	15.72	24.28	12.19	5.88	2757	74~139
18	4.0	26.91	46.69	20.95	5.25	2403	73~126
20	5.0	21.44	44.03	15.86	5.32	2096	73~119
22	スチレン 単独	21.30	—	21.30	0	1930	70~112

むと思われる。そこで極めて定性的ではあるが Mayo-Lewis¹⁰⁾ 法によりスチレン (r_1) と HEMA (r_2) の共重合反応性比を求めた。

$$r_1=0.28, r_2=1.05,$$

さて、水酸基含有率から生成テロマーの組成を求める。と、実験番号14の場合、HEMAが48.86%スチレンが51.14%となった。したがって、モル比2の所で両者の1:1共テロマーが得られる。テロマーの分子量はスチレン量が大なるほど減少し、この関係を図3に示した。なお HEMA 単独 (モル比=0) の場合、イソプロパノールとのモル比を5以上にして反応を行えば、かなり低重合度のテロマーが得られる。一例として〔イソプロパノール〕/[HEMA] モル比が13の時、分子量は430。モル比が17

の時分子量360のテロマーがそれぞれ得られている。

テロマーの融点はかなり幅があり、広い分子量分布を思わせていて、一般に水酸基含有率の増加に伴って増加する傾向を示している。

3. 3. スチレンと酢酸のイオンテロメリ化反応

スチレンと酢酸のモル比5、反応温度30°C反応時間6時間の一定条件として開始剤としての硫酸の濃度を0~20%まで変化させて行ったテロメリ化反応結果を表3に、また開始剤濃度と収率および分子量との関係を図4に示した。

表 3. 種々の開始剤濃度でのスチレンと酢酸のイオンテロメリ化反応

実験番号	開始剤濃度* ¹⁾ (%)	収率* ²⁾ (%)	平均分子量* ³⁾
T-8	0	0.96	—
9	1	2.14	—
10	5	5.77	215.4
11	10	15.26	228.2
12	15	45.07	238.8
13	20	60.75	245.4

*¹⁾ スチレンに対する wt. %

*²⁾ スチレン基準

*³⁾ ベンゼンを溶媒とする氷点降下法

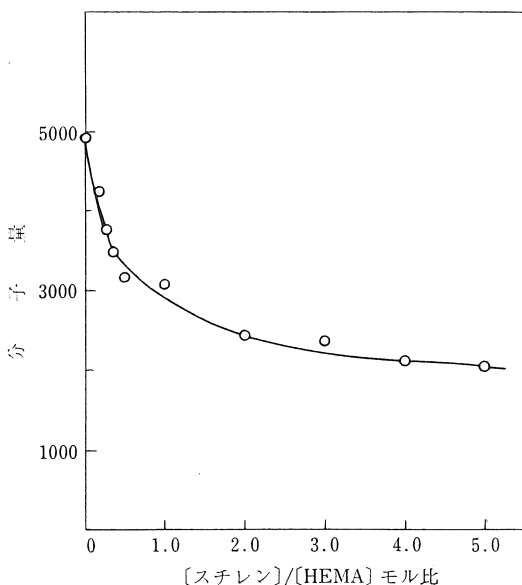


図 3. スチレンと HEMA の共テロメリ化反応

これから収率、平均分子量ともに開始剤濃度の増加に伴ない増加する傾向を示していて、ギ酸とイソブレンのテロメル化反応¹¹⁾ で得られている結果とよく一致する。無触媒の場合でも約1%の収率が見られるが反応を開始するのは硫酸からの H^+ によるものと考えられる。

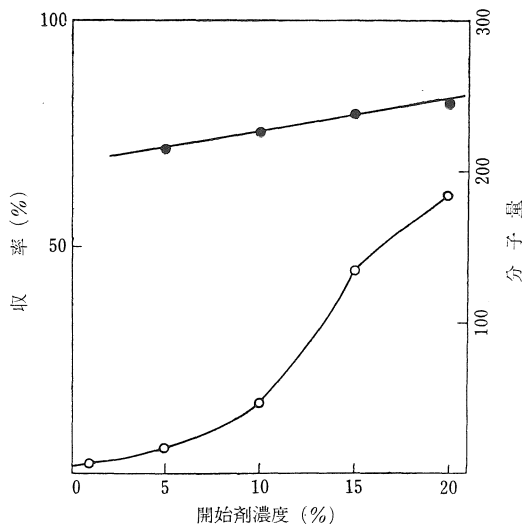


図 4. 種々の開始剤濃度でのスチレンと酢酸のイオンテロメリ化反応

上と同じ条件で開始剤として硫酸、カチオン交換樹脂、パラトルエンスルホン酸、四塩化チタン、三フツ化ホウ素—エーテル錯体を用いて行ったテロメリ化反応の結果を表4に示した。開始剤濃度はすべてスチレンに対して20wt%である。

表 4. 種々の開始剤によるイオンテロメリ化反応

実験番号	開始剤	収率 (%)	平均分子量
T-13	硫酸	60.75	245.4
16	カチオン交換樹脂	1.2	—
17	パラトルエン スルホン酸	10.3	301.6
18	三フツ化ホウ素— エーテル錯体	36.4	305.6
19	四塩化イヒチタン	24.5	228.0

これから触媒活性の順位は硫酸>三フツ化ホウ素—エーテル錯体>四塩化チタン>パラトルエンスルホン酸>カチオン交換樹脂であった。カチオン交換樹脂は反応が不均一であるためにその効果は期待できなかった。また分子量は三フツ化ホウ素—エーテル錯体>パラトルエンスルホン酸>硫酸の順位である。イソプレンと酢酸のテロメリ化反応で A. Erm ら¹²⁾ は色々の開始剤を用いているが、最も触媒活性が大なるのはスルホン酸であると報告¹⁴⁾ していて、著者らの得た結果とくいちがう。

次に生成テロマー 138 \bar{g} を減圧蒸留した結果を表5に示した。蒸留は150°Cを越えると白煙を生じるが、これはシス脱離反応を起こして、酢酸を生じるためと思われる。

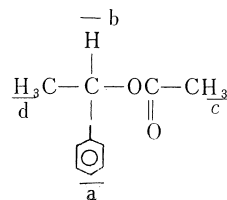
表 5. テロマーの分留結果

留分	温度(°C)	減圧度 (mm Hg)	分子量*	蒸留収率 (%)
1	88~89	10	164	19.6
2	120~185	5	270	26.9
3	138~153	5	300	9.7
4	残分	—	485	44.8

* 氷点降下法、エステル価から求めた値は一致した。

留分1, 2は透明液体, 3は淡黄色液体, 残分は黄色ゴム状物質であった。いずれの留分もカルボン酸誘導体としての呈色反応は陽性であり、赤外吸収スペクトルでは1750 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ の吸収が見られ酢酸が付加していることがわかる。次に留分1と2のNMRスペクトルを図5に示した。留分1のピークaはフェニル基のプロトン、bは $-\text{C}-$ 、cは $-\text{C}-\text{CH}_3$ 、dは $-\text{CH}_3$ に基づく

ものと考えられ、面積強度比も一量体テロマーと考えたものと一致した。したがってこれは次のような構造を有すると思われる。分子量測定値もこれを指示しているだろう。



しかし、留分2については分子量から約2量体と考えられるのに面積強度比が全く一致せず、かなりの不純物を含むものと考えられる。事実、6.52、に不純物と思われるピークが存在する。

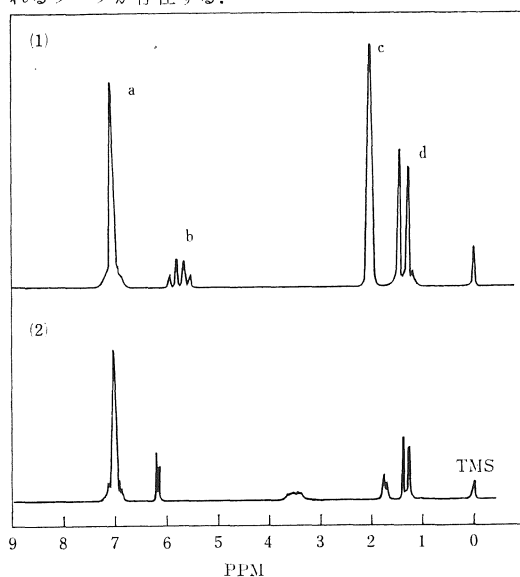


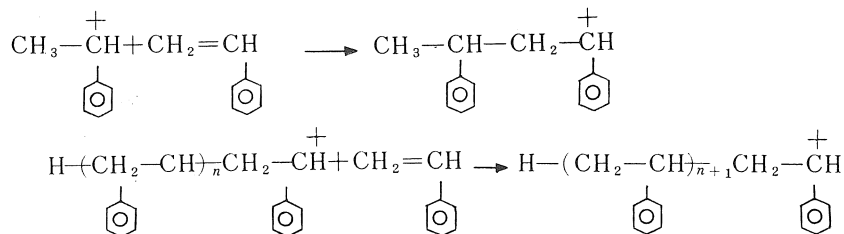
図 5. テロマーのNMRスペクトル

反応機構は Jenner¹³⁾ らがブタジエンと酢酸のイオンテロメリ化反応で述べているように次のように考えられる。

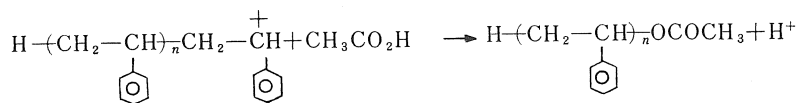
開始反応としてプロトンがスチレンに付加してカルボ

ニウムイオンが生成する、

生長反応は生成したカルボニウムイオンが次々にスチレンに付加する。



停止反応は生長種が酢酸への連鎖移動によって起こる。



4. ま と め

以上のようにスチレンのラジカル、ラジカル共、およびイオンテロメリ化反応を実施し、定性的であるが一応次のような事実を認めた。

1. スチレンとハロゲン化メタンのラジカルテロメリ化反応では反応性順位がヨウ化物、臭化物、塩化物の順位となり、またハロゲン含有量の大なるほど、反応性が大である。

CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_3I からのテロマーにはハロゲンが含まれていない。

2. スチレンと HEMA の共テロメリ化反応で、種々の OH 基含有量のテロマーを合成することができた。共重合反応性比として

$$r_1=0.28, r_2=1.05$$

を得た。

3. スチレンと酢酸のイオンテロメリ化反応で、最も有効な触媒は硫酸であり、その濃度が高いほど反応率も生成テロマーの分子量も大となった。 $n=1$ のテロマーは単離することができた。

付記、NMR 測定に際し御指導をたまわった堀卓也教授と本研究に協力された上須崎昭紀君、山田善利君、寺田和彦君に謝意を表する。

文 献

- 1) 永坂晃, 化学, **10**, 479 (1955).
- 高木行雄, 浅原照三, 有合化, **19**, 172 (1961).
- 土田英俊, 篠原功, 有合化, **22**, 33 (1964).
- 浅原照三, 平野二郎, 油化学, **14**, 153 (1965).
- 2) 浅田幸作, 稲垣慎二, 愛知工大研報, **2**, 119 (1966)
- 3) 浅田幸作, 稲垣慎二, 清水寿, 愛知工大研報, **3**, 121 (1967).
- 4) 浅田幸作, 稲垣慎二, 愛知工大研報, **4**, 129 (1968)
- 5) F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3689 (1948)
- 6) 土田英俊, 篠原功, 神原周, 工化, **66**, 824 (1963)
- 7) J.C. Robb, E. Senogles, Trans. Faraday Soc., **58**, 708 (1962)
- 8) Kapur ら, J. Polymer Sci., **4**, 399 (1953)
- 9) C. Walling, "Free radicals in solution" P48, (1957)
- 10) F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1594 (1944)
- 11) 田中順太郎, 片桐孝夫, 竹下徹, 日化, **89**, 67 (1968).
- 12) A. Erm, K.Laats, Chm, Ab., **67**, 8570 (1967)
- 13) E.L. Jenner, R.S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4348 (1951)